

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JCB79 U.S. PTO
09/911489
07/25/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年12月26日

出願番号
Application Number:

特願2000-394738

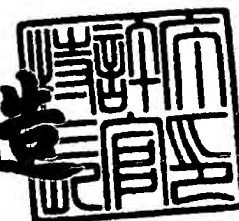
出願人
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所

2001年 6月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3057302

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000011739

【提出日】 平成12年12月26日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C04B 35/10
B01D 53/34

【発明の名称】 触媒担体とその製造方法及び触媒

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 森川 彰

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 今川 晴雄

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 畑中 美穂

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 須田 明彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 ▲高▼橋 直樹

【特許出願人】

【識別番号】 000003609
【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所
【代表者】 高橋 理一

【代理人】

【識別番号】 100081776
【弁理士】
【氏名又は名称】 大川 宏
【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒担体とその製造方法及び触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 2 種の金属酸化物及び／又は該金属酸化物の固溶体からなる平均直径が 30nm 以下の粒子が凝集してなる複合酸化物であって、該粒子は A 相の粒子と該 A 相とは異なる B 相の粒子とからなり、該 A 相からなる粒子はアスペクト比 3 以内の針状、柱状、板状、粒状等の結晶を形成しており、かつ該 B 相からなる粒子と互いに分散していることを特徴とする触媒担体。

【請求項 2】 前記 A 相及び前記 B 相とは異なる C 相の粒子をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の触媒担体。

【請求項 3】 少なくとも 2 種の金属酸化物及び／又は該金属酸化物の固溶体からなる粒子が凝集してなる複合酸化物であって、該粒子は平均直径が 100nm 以下の A 相の粒子と平均直径が 30nm 以下の B 相の粒子とからなり、該 A 相からなる粒子は粒子間に 5～20nm の細孔を狭い細孔分布で有し、該 B 相からなる粒子の大部分は該細孔内に分散していることを特徴とする触媒担体。

【請求項 4】 前記 A 相及び前記 B 相とは異なる C 相の粒子をさらに含み、該 C 相の粒子は大部分が前記細孔内に分散していることを特徴とする請求項 3 に記載の触媒担体。

【請求項 5】 前記複数の金属酸化物の複合酸化物又は固溶体は、Al, Ce, Zr, Ti, Mg, La, Pr 及び Si から選ばれる少なくとも 2 種の金属の複合酸化物又は固溶体であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の触媒担体。

【請求項 6】 大気中にて 700℃で 5 時間焼成した後の各酸化物の結晶子径が 10nm 以下となる特性を有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の触媒担体。

【請求項 7】 複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、該酸塩の全量を中和可能なアルカリ溶液と逐次混合することで該酸塩の溶液から沈殿物を逐次生成し、該沈殿物を焼成することを特徴とする触媒担体の製造方法。

【請求項 8】 前記沈殿物を逐次生成した後、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行うことを特

徴とする請求項7に記載の触媒担体の製造方法。

【請求項9】 複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、それぞれの該酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それぞれの該沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成することを特徴とする触媒担体の製造方法。

【請求項10】 複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち少なくとも一種の該酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、該沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの該酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、次いで得られた沈殿物を焼成することを特徴とする触媒担体の製造方法。

【請求項11】 複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち少なくとも一種の該酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、該沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの該酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行った後に得られた沈殿物を焼成することを特徴とする触媒担体の製造方法。

【請求項12】 前記沈殿の粒径は3 μ m以下であることを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

【請求項13】 沈殿を形成する過程において、常に1000/秒以上のせん断速度で攪拌することを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

【請求項14】 請求項1～6のいずれかに記載の触媒担体に触媒金属を担持してなることを特徴とする触媒。

【請求項15】 前記触媒金属は、Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ni, Co, Cu及びAuから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項14に記載の触媒。

【請求項16】 請求項14に記載の触媒にさらにアルカリ金属、アルカリ土類

金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種を担持してなることを特徴とする触媒。

【請求項17】 前記担持成分がLi, Na, K, Mg, Sr, Ba, Ce及びPrから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項16に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排ガス浄化用に最適な触媒担体とその製造方法、及びこの触媒担体を用いた触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、希薄燃焼ガソリンエンジンからの排ガスを浄化する触媒として、 NO_x 吸蔵還元型触媒が実用化されている。この NO_x 吸蔵還元型触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの NO_x 吸蔵材と貴金属をアルミナ (Al_2O_3) などの多孔質担体に担持したものである。この NO_x 吸蔵還元型触媒では、空燃比を燃料リーン側からパルス状に燃料ストイキ〜リッチ側となるように制御することにより、リーン側では NO_x が NO_x 吸蔵材に吸蔵される。そして吸蔵された NO_x はストイキ〜リッチ側で放出され、貴金属の触媒作用によりHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化される。したがって、リーン側においても NO_x の排出が抑制されるので、全体として高い NO_x 浄化能が発現する。

【0003】

ところが排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄 (S) が燃焼して生成した SO_2 が含まれ、それが酸素過剰雰囲気中で貴金属により酸化されて SO_3 となる。そしてこれが排ガス中に含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、これらが NO_x 吸蔵材と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、これにより NO_x 吸蔵材が被毒劣化することが明らかとなった。この現象は硫黄被毒と称されている。また、 Al_2O_3 などの多孔質担体は SO_x を吸着しやすいという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという問題があった。そして、このように NO_x 吸蔵材が亜硫酸塩や硫酸塩となると、もはや NO_x を吸蔵することができなくなり、その結果上記触媒で

は、耐久後の NO_x 浄化能が低下するという不具合があった。

【0004】

そこで特開平 8-99034号公報には、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも1種の複合担体を用いることが提案されている。また特開平 9-926号公報には、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物を担体とする排ガス浄化用触媒が開示されている。 TiO_2 などは Al_2O_3 に比べて酸性度が大きいため、 SO_x との親和性が低くなる結果、 NO_x 吸蔵材の硫黄被毒を抑制することが可能となる。また TiO_2 及び ZrO_2 を Al_2O_3 と複合酸化物とすることにより、硫黄被毒が抑制されるとともに、耐熱性が向上する。

【0005】

このような複合酸化物担体は、アルコキシド法、共沈法などにより複数の金属元素を含む酸化物前駆体を調製し、それを焼成することで製造されている。中でも共沈法は、アルコキシド法などに比べて原料コストが安価であるため、得られる複合酸化物も安価となる利点があり、複合酸化物の製造に広く用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところが近年の排ガス規制の強化、あるいは高速走行の増加などにより、排ガス温度はきわめて高くなっている。そのため上記した複合酸化物担体を用いても、比表面積の低下や貴金属の粒成長が生じて耐熱性が不十分となる場合があり、さらなる耐熱性の向上が求められている。また燃料中の硫黄成分が燃焼して生成した SO_x が担体上に吸着し、貴金属を覆うことによる浄化能の低下現象（触媒金属の硫黄被毒）も問題となっている。

【0007】

これらの不具合は、複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が十分に発現されていないところにあると考えられる。

【0008】

例えば $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体は、硫黄被毒に対する耐性が大きいため Al_2O_3 と複合化させることで耐硫黄被毒性に優れ、かつ高比表面積を有する触媒担体とするこ

とができる。そこでAl, Zr及びTiを含む水溶液から共沈法によって生成された沈殿を焼成してなる複合酸化物を担体とすることが想起された。このような担体では、 ZrO_2-TiO_2 固溶体と Al_2O_3 とが互いに50nm以下の微粒子状態で共存して高分散しているので、耐硫黄被毒性が一層向上することが期待される。

【0009】

ところがこの複合酸化物では、高温時に比表面積の低下が生じ耐熱性が十分でないという不具合があった。そこでLaの添加を試みたが、Al, Zr, Ti及びLaを含む水溶液から共沈法によって生成された沈殿を焼成してなる複合酸化物では、塩基性の La_2O_3 が ZrO_2-TiO_2 固溶体側に固溶してしまい、Laは Al_2O_3 の安定化に寄与せず、かえって耐硫黄被毒性が低下するという現象が認められた。

【0010】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が最大に発現された触媒担体とすることで、硫黄被毒を抑制できるとともに高い耐久性を有する NO_x 吸蔵還元型の触媒を提供することを主たる目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の触媒担体の特徴は、少なくとも2種の金属酸化物及び／又は金属酸化物の固溶体からなる平均直径が30nm以下の粒子が凝集してなる複合酸化物であって、粒子はA相の粒子とA相とは異なるB相の粒子とからなり、A相からなる粒子はアスペクト比3以内の針状、柱状、板状、粒状等の結晶を形成しており、かつB相からなる粒子と互いに分散していることにある。

【0012】

この触媒担体は、A相及びB相とは異なるC相の粒子をさらに含むことができる。

【0013】

また本発明のもう一つの触媒担体の特徴は、少なくとも2種の金属酸化物及び／又は金属酸化物の固溶体からなる粒子が凝集してなる複合酸化物であって、粒子は平均直径が100nm以下のA相の粒子と平均直径が30nm以下のB相の粒子とか

らなり、A相からなる粒子は粒子間に5～20nmの細孔を狭い細孔分布で有し、B相からなる粒子の大部分は細孔内に分散していることにある。

【0014】

この触媒担体は、A相及びB相とは異なるC相の粒子をさらに含み、C相の粒子は大部分がA相の細孔内に分散している構成とすることもできる。

【0015】

上記した触媒担体において、複数の金属酸化物の複合酸化物又は固溶体は、Al, Ce, Zr, Ti, Mg, La, Pr及びSiから選ばれる少なくとも2種の金属の複合酸化物又は固溶体であることが好ましい。また大気中にて700℃で5時間焼成した後の各酸化物の結晶子径が10nm以下となる特性を有することが望ましい。

【0016】

上記触媒担体を製造できる本発明の一つの製造方法の特徴は、複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ溶液と逐次混合することで酸塩の溶液から沈殿物を逐次生成し、沈殿物を焼成することにある。

【0017】

この製造方法の場合には、沈殿物を逐次生成した後、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行うことが望ましい。

【0018】

上記触媒担体を製造できる本発明のもう一つの製造方法の特徴は、複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、それぞれの酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それぞれの沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成することにある。

【0019】

さらにもう一つの本発明の製造方法の特徴は、複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち一種の酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの酸塩の溶液を加

えてさらに沈殿を形成し、次いで得られた沈殿物を焼成することにある。

【0020】

さらにもう一つの本発明の製造方法の特徴は、複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち一種の酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行った後に得られた沈殿物を焼成することにある。

【0021】

上記製造方法において、沈殿の粒径は $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、沈殿を生成する過程において、常に $1000/\text{秒}$ 以上のせん断速度で攪拌することも好ましい。

【0022】

そして本発明の触媒の特徴は、上記触媒担体に触媒金属を担持してなることにある。この触媒金属としては、Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ni, Co, Cu及びAuから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0023】

また本発明の触媒の特徴は、上記触媒金属に加えさらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種、より好ましくはLi, Na, K, Mg, Sr, Ba, Ce及びPrから選ばれる少なくとも一種であることにある。

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明の触媒担体は、少なくとも2種の金属酸化物及び／又は金属酸化物の固溶体からなる平均直径が 30nm 以下の粒子が凝集してなる複合酸化物であって、粒子はA相の粒子とA相とは異なるB相の粒子とからなり、A相からなる粒子はアスペクト比3以内の針状、柱状、板状、粒状等の結晶を形成しており、かつB相からなる粒子と互いに分散している。

【0025】

つまり凝集粒子内では、A相の粒子は結晶として安定して存在しているので、B相の粒子間に介在することで互いの相の粒成長が抑制される。またA相の粒子は結晶として安定して存在しているので、表面の安定性が向上する。したがってこの触媒担体を用いた触媒は、耐熱性が向上するとともに、耐硫黄被毒性も向上する。

【0026】

またもう一つの本発明の触媒担体は、少なくとも2種の金属酸化物及び／又は金属酸化物の固溶体からなる粒子が凝集してなる複合酸化物であって、粒子は平均直径が100nm以下のA相の粒子と平均直径が30nm以下のB相の粒子とからなり、A相からなる粒子は粒子間に5～20nmの細孔を狭い細孔分布で有し、B相からなる粒子の大部分は細孔内に分散している。

【0027】

つまり凝集粒子内では、粒径と相とが異なる少なくとも2種の粒子が分散しているので、互いの相の粒子の粒成長が抑制される。またA相の粒子は細孔が制御されているので、比表面積の低下が抑制され、A相と他相との固相反応性が抑制されている。したがってこの触媒担体を用いた触媒は、耐熱性にきわめて優れている。

【0028】

A相、B相あるいはC相としては、Al, Ce, Zr, Ti, Mg, La, Pr及びSiから選ばれる少なくとも2種の金属の複合酸化物又は固溶体であることが好ましい。例えばA相を Al_2O_3 結晶相とし、B相を $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体相とすれば、A相に担持された触媒金属は安定化されて耐熱性が向上し、B相によって耐硫黄被毒性が発現される。

【0029】

請求項1に記載の触媒担体において、A相の粒子及びB相の粒子の少なくとも一方の平均直径が30nmを超えると、比表面積が低下するとともに触媒金属の分散性が低下する。したがって触媒の活性が低下するので好ましくない。

【0030】

また請求項3に記載の触媒担体において、A相の粒子の平均直径が100nmを超

えると 100nm以下の細孔容積が減少し、触媒とした場合に触媒金属の分散性が低下し活性が低下する。また B 相の粒子の平均直径が 30nm を超えると、比表面積が低下する。したがって触媒とした場合に活性が低下するので好ましくない。

【 0 0 3 1 】

さらに請求項 3 に記載の触媒担体において、A 相からなる粒子の細孔が 5 nm より小さいと細孔の閉塞が生じやすくなり、20nm より大きいと粒子の粒成長が大きく比表面積が低下し好ましくない。また A 相からなる粒子の細孔の細孔分布が広がると、触媒金属の担持効率が低下する不具合がある。

【 0 0 3 2 】

そして本発明の触媒担体は、大気中にて 700℃ で 5 時間焼成した後の各酸化物の結晶子径が 10nm 以下となる特性を有している。

【 0 0 3 3 】

この触媒担体においては、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の 70mol% 以上が Al_2O_3 中に固溶していることが望ましい。これにより Al_2O_3 の耐熱性が向上するとともに、例えば希土類元素酸化物の固溶による ZrO_2 - TiO_2 固溶体の耐硫黄被毒性の低下が抑制される。希土類元素酸化物の 90mol% 以上が Al_2O_3 中に固溶していることがさらに望ましい。またこの希土類元素酸化物としては、La, Sc, Nd, Sm, Pr などの酸化物が例示されるが、 La_2O_3 が最も好ましい。

【 0 0 3 4 】

例えば La_2O_3 の 70mol% 以上が Al_2O_3 中に固溶し、かつ ZrO_2 - TiO_2 固溶体相を含む構成とした担体から調製された触媒は、高い耐硫黄被毒性を有するとともに耐熱性が格段に向上するため、 SO_x を含む雰囲気下における高温耐久後にもきわめて高い活性が発現される。

【 0 0 3 5 】

本発明の一つの製造方法では、複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ溶液と逐次混合することで酸塩の溶液から沈殿物を逐次生成し、沈殿物を焼成している。この方法を逐次共沈法と称する。この逐次共沈法によれば、先ず先に添加された溶液から酸塩が中和され金属水酸化物な

どの酸化物前駆体として析出する。そして後から添加された酸塩溶液が中和されると、新しい酸化物前駆体は先に生成している析出物を核としてその表面に優先的に析出し、沈殿する。あるいは析出物を介在物としてその粒界に析出し、沈殿する。これにより、本発明の触媒担体を安定して製造することができる。

【 0 0 3 6 】

また本発明の一つの製造方法では、複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、それぞれの酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それぞれの沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成している。これにより本発明の触媒担体を製造することができる。

【 0 0 3 7 】

さらに本発明のもう一つの製造方法では、複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち一種の酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、次いで得られた沈殿物を焼成している。この方法によっても本発明の触媒担体を製造することができる。

【 0 0 3 8 】

さらにもう一つの本発明の製造方法では、複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち少なくとも一種の酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行った後に得られた沈殿物を焼成している。

【 0 0 3 9 】

酸塩としては必要とされる水又はアルコールへの溶解度を有するものであれば特に制限がないが、硝酸塩が特に好ましく用いられる。アルカリ溶液としては、アンモニア、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナト

リウムなどを溶解した水溶液、アルコール溶液が使用できる。焼成時に揮散するアンモニア、炭酸アンモニウムが特に好ましい。なお、アルカリ溶液のpHは、8以上であることがより好ましい。

【0040】

沈殿の析出方法には、様々な調節方法があり、アンモニア水などを瞬時に添加し強攪拌する方法や、過酸化水素などを加えることで酸化物前駆体の沈殿し始めるpHを調節した後、アンモニア水などで沈殿を析出させる方法などがある。またアンモニア水などで中和させる際にかかる時間を十分に長くし、好ましくは10分以上で中和させる方法や、pHをモニターしながら段階的に中和する又は所定のpHに保つような緩衝溶液を添加する方法などがある。

【0041】

沈殿を生成する過程において、常に1000/秒以上のせん断速度で攪拌することが望ましい。これにより生成する酸化物前駆体の粒径を微細化することができる、複合酸化物又は固溶体の粒径をより小さくすることができる。

【0042】

また酸塩の溶液を添加するには、酸塩の溶液を一度に添加するのが好ましい。これにより沈殿粒子の粒径をより微細とすることができ、30nm以下の複合酸化物又は固溶体微粒子が凝集した凝集粒子を容易に製造することができる。そして逐次添加するには、2段階以上の複数段階で行うことができ、段階の上限は特に規制されない。

【0043】

そして、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で沈殿物を加温する熟成工程を行うことがさらに望ましい。これにより、メカニズムは不明であるが、細孔が制御された触媒担体を得られる。

【0044】

系内に水分が十分に存在している状態で沈殿を熟成するには、沈殿を含む溶液ごと加熱して溶媒を蒸発させ、そのまま焼成することで行うことができる。あるいは濾別された沈殿物を水蒸気の存在下で焼成してもよい。この場合は、飽和水蒸気雰囲気中で焼成することが好ましい。

【0045】

上記した熟成工程を行った場合には、加温の熱によって溶解・再析出が促進されるとともに粒子の成長が生じる。この場合は、酸塩の全てを中和できる当量以上の塩基で中和することが望ましい。これにより酸化物前駆体がより均一に熟成され、細孔が効果的に形成されるとともに、例えば $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体の固溶がさらに促進される。

【0046】

この熟成工程は、室温以上、好ましくは $100\sim 200^\circ\text{C}$ で、さらに好ましくは $100\sim 150^\circ\text{C}$ で行うことが望ましい。 100°C 未満の加温では熟成の促進効果が小さく、熟成に要する時間が長大となる。また 200°C より高い温度では、 10 気圧以上に耐えうる合成装置が必要となり、設備コストが高くなるため触媒担体には適さない。

【0047】

請求項8に記載の製造方法では、沈殿の少なくとも一種が熟成され、他の沈殿と混合された沈殿物を焼成している。熟成された沈殿から、本発明の触媒担体というA相の粒子が形成される。また請求項9に記載の製造方法では、逐次共沈法で生成する沈殿の少なくとも一つが熟成される。これによりその沈殿から本発明の触媒担体というA相の粒子を形成することができる。

【0048】

得られた沈殿は、 $300\sim 900^\circ\text{C}$ で焼成されることが望ましい。焼成温度が 300°C 未満であると、触媒として耐久試験を行った場合に貴金属などのシンタリングが生じやすく、耐硫黄被毒性も低下する。また焼成温度が 900°C を超えると、比表面積が著しく低下する場合があり好ましくない。

【0049】

そして本発明の触媒担体に、触媒金属を担持することで本発明の触媒が得られる。本発明の触媒は、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンあるいはガスエンジン（GHP）などからの排ガスの浄化に利用できる。また、さらに NO_x 吸蔵材を担持すれば、 NO_x 吸蔵還元型の触媒とすることができる。 NO_x 吸蔵還元型の触媒とすれば、耐硫黄被毒性にきわめて優れている。

【0050】

触媒金属としては、Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ni, Co, Cu及びAuから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。その担持量は、触媒1リットル当たり 0.1～20 g とすることができる。触媒金属の担持量がこの範囲より少ないと活性が低く、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともにコストが上昇する。

【0051】

また NO_x 吸蔵材を担持する場合の NO_x 吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも1種であり、塩基度が高いアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一方を用いることが望ましい。アルカリ金属は高温域における NO_x 吸蔵能が高く、アルカリ土類金属は低温域における NO_x 吸蔵能が高いので、両者を併用することが好ましく中でもK及びBaを併用するとよい。この NO_x 吸蔵材は、炭酸塩などの塩あるいは酸化物、水酸化物などの状態で担持される。

【0052】

NO_x 吸蔵材の担持量は、触媒1リットル当たり 0.1～1.2モル担持されていることが望ましい。なお NO_x 吸蔵材の担持量が多すぎると、貴金属が NO_x 吸蔵材で覆われる現象が生じ、 NO_x 浄化活性が低下するようになる。

【0053】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0054】

(実施例1)

ビーカー中に硝酸アルミニウム9水和物1モルを含む水溶液(溶液A)を入れ、メカニカルスターラ及びホモジナイザにて攪拌しながら、中和当量の1.2倍量のアンモニア水を加えて沈殿を析出させた。この沈殿を溶液とともに 0.12MPa、110℃で2時間水熱処理して熟成した。

【0055】

次いで熟成後の沈殿を含む溶液に、下記の中和される成分に対して中和当量の1.2倍のアンモニア水を添加し、そこへ硝酸アルミニウム9水和物1モル、オキ

シ硝酸ジルコニル 0.6モル及び四塩化チタン 0.4モルを溶解した水溶液（溶液B）を加えて沈殿を析出させた。そして得られた沈殿を溶液とともに 0.12MPa、110℃で2時間水熱処理して熟成した。

【0056】

その後沈殿物を 300℃で3時間以上仮焼した後、大気中にて 500℃で5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径 $D_{50} \approx 10 \mu m$ に粉砕して担体粉末を調製した。各酸化物の組成は、金属の原子比で $Al : Zr : Ti = 1 : 0.6 : 0.4$ である。

【0057】

この担体粉末は、平均結晶子径が 8 nm の Al_2O_3 粒子が凝集した相と、平均結晶子が 9 nm の ZrO_2 - TiO_2 固溶体粒子と、この界面に非晶質の Al_2O_3 が分散し、これらが凝集してなる Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 相とから成っていた。また Al_2O_3 粒子は直径約 8 nm のメソ細孔を狭い細孔分布で有するとともに、粒状の結晶を形成していた。さらにこの担体粉末は、大気中にて 700℃で5時間焼成した後の各酸化物の結晶子径が 10 nm 以下である特性を有していた。

【0058】

得られた担体粉末 400 g と、硝酸アルミニウム 6 水和物 42 g、ギーベーマイト 7.2 g、純水 300 g を湿式ボールミルにて混合・粉砕し、メジアン径 $D_{50} = 7 \mu m$ のスラリーを得た。このスラリーを、コージェライト製モノリスハニカム基材（400セル/インチ）に 200 g/L コートし、110℃で通風乾燥した後、500℃で1時間焼成してコート層を形成した。必要に応じてコート過程は繰り返し行い、ハニカム基材 1 L あたり 200 g のコート層を形成した。

【0059】

その後、ジニトロジアンミン白金水溶液を用いて Pt を吸着担持し、大気中にて 300℃で1時間焼成した。次いで硝酸ロジウム水溶液を用いて Rh を吸着担持し、大気中にて 120℃で6時間焼成した。さらに酢酸バリウム水溶液を用いて Ba を吸水担持し、大気中にて 300℃で3時間焼成した後、酢酸カリウム水溶液を用いて K を吸水担持し、大気中にて 300℃で3時間焼成した。各成分の担持量は、ハニカム基材 1 L あたり、Pt が 2 g、Rh が 0.1 g、Ba が 0.2 モル、K が 0.1 モルである。

【 0 0 6 0 】

(実施例 2)

溶液 B の添加後に熟成を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして担体粉末を調製し、同様に触媒化した。

【 0 0 6 1 】

(実施例 3)

溶液 A から沈殿を析出させた後に熟成を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして担体粉末を調製し、同様に触媒化した。

【 0 0 6 2 】

(実施例 4)

溶液 A として硝酸アルミニウム 9 水和物 1 モル、オキシ硝酸ジルコニル 0.6 モル及び四塩化チタン 0.4 モルを溶解した水溶液を用い、溶液 B として硝酸アルミニウム 9 水和物 1 モルを溶解した水溶液を用い、溶液 B の添加後に熟成を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして担体粉末を調製し、同様に触媒化した。

【 0 0 6 3 】

(実施例 5)

溶液 A 中の硝酸アルミニウム 9 水和物の量を 2 モルとし、溶液 B としてオキシ硝酸ジルコニル 0.6 モル及び四塩化チタン 0.4 モルを溶解した水溶液を用いるとともに、溶液 B の添加後に熟成を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして担体粉末を調製し、同様に触媒化した。

【 0 0 6 4 】

(実施例 6)

溶液 A としてオキシ硝酸ジルコニル 0.6 モル及び四塩化チタン 0.4 モルを溶解した水溶液を用い、溶液 B として硝酸アルミニウム 9 水和物 2 モルを溶解した水溶液を用いるとともに、溶液 B の添加後に熟成を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして担体粉末を調製し、同様に触媒化した。

【 0 0 6 5 】

(実施例 7)

溶液 A 中の硝酸アルミニウム 9 水和物の量を 2 モルとし、溶液 B としてオキシ

硝酸ジルコニル 0.6モルのみを溶解した水溶液を用いて、実施例1と同様にして沈殿を析出させた。次いで中和当量の1.2倍のアンモニア水を加え、次いで四塩化チタン 0.4モルを溶解した水溶液（溶液C）を加えて沈殿を析出させ、得られた沈殿を溶液とともに 0.12MPa、110℃で2時間水熱処理して熟成した。

【0066】

その後実施例1と同様にして担体粉末を調製し、同様に触媒化した。

【0067】

（実施例8）

溶液Aから沈殿を析出させた後に熟成を行わなかったこと、及び溶液Bの添加後にも熟成を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして担体粉末を調製し、同様に触媒化した。

【0068】

（実施例9）

溶液Aと溶液Bを混合した水溶液にアンモニア水を加えて沈殿を析出させ、これに対して実施例1と同様に熟成を行ったこと以外は実施例1と同様にして担体粉末を調製し、同様に触媒化した。

【0069】

（実施例10）

溶液Aとして硝酸アルミニウム9水和物1モル、オキシ硝酸ジルコニル 0.6モル及び四塩化チタン 0.4モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bとして硝酸アルミニウム9水和物1モルを溶解した水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にして担体粉末を調製し、同様に触媒化した。

【0070】

（実施例11）

溶液Aとして硝酸アルミニウム9水和物1モル、オキシ硝酸ジルコニル 0.6モル及び四塩化チタン 0.4モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bとして硝酸アルミニウム9水和物1モルを溶解した水溶液を用い、溶液Aから沈殿を析出させた後に熟成を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして担体粉末を調製し、同様に触媒化した。

【0071】

(実施例12)

溶液Aとして硝酸アルミニウム9水和物1モル及び硝酸ランタン6水和物0.03モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bとしてオキシ硝酸ジルコニル0.6モル、四塩化チタン0.4モル及び硝酸アルミニウム9水和物1モルを溶解した水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にして担体粉末を調製し、同様に触媒化した。

【0072】

(比較例1)

溶液Aと溶液Bを混合した水溶液にアンモニア水を加えて沈殿を析出させ、これに対して熟成を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして担体粉末を調製し、同様に触媒化した。

【0073】

<試験例>

実施例1～12及び比較例1の触媒を評価装置にそれぞれ装填し、表1に示すLean/Richモデルガスを交互に30秒間ずつ流しながら、600℃で5時間保持する硫黄被毒耐久試験を行った。

【0074】

【表1】

	C ₃ H ₈ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	SO ₂ (%)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
Rich	0.48	0.1	10	0.1	1.5	—	3	残部
lean	0.45	0.1	10	0.096	—	7.7	3	残部

【0075】

また実施例1～12及び比較例1の触媒を評価装置にそれぞれ装填し、表2に示すLean/RichモデルガスをRich4分間—Lean1分間の変動雰囲気下にて、800℃で5時間保持する耐熱耐久試験を行った。

【0076】

【表 2】

	C ₃ H ₆ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	NO (%)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
Rich	0.21	0.69	10	0.17	1.5	0.18	3	残部
Lean	0.20	0.08	10	0.16	—	6.7	3	残部

【0 0 7 7】

そして硫黄被毒耐久試験後及び耐熱耐久試験後の各触媒を評価装置にそれぞれ装填し、表 3 に示すモデルガスを流しながら 300℃、400℃及び 500℃の各温度におけるNO_x 吸蔵量を測定した。詳しくは、先ず表 3 に示すLeanガスを各温度で 50 L / 分流通させて酸化処理し、その後 3 秒間Richガスを流通させ、さらにLeanガスに切り替えた後のリッチスパイクNO_x 吸蔵量 (RSNO_x 吸蔵量) を測定した。RSNO_x 吸蔵量を測定し、結果を表 5 に示す。

【0 0 7 8】

【表 3】

	C ₃ H ₆ (%)	CO (%)	NO (ppm)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
Rich	0.34	5.60	0.005	11	—	3	残部
lean	0.07	—	0.08	11	6.63	3	残部

【0 0 7 9】

また初期と耐熱耐久試験後の各触媒について BET比表面積を測定し、結果を表 5 に示す。

【0 0 8 0】

<評価>

各触媒の製造方法に関連した組成を、表 4 にまとめて示す。

【0 0 8 1】

【表 4】

	溶液 A からの酸化物 (金属の原子比)					溶液 B からの酸化物 (金属の原子比)				溶液 C からの酸化物 (金属の原子比)	
	Al	Zr	Ti	La	熟成	Al	Zr	Ti	熟成	Ti	熟成
実施例 1	1	-	-	-	有	1	0.6	0.4	有	-	-
実施例 2	1	-	-	-	有	1	0.6	0.4	無	-	-
実施例 3	1	-	-	-	無	1	0.6	0.4	有	-	-
実施例 4	1	0.6	0.4	-	有	1	-	-	無	-	-
実施例 5	2	-	-	-	有	-	0.6	0.4	無	-	-
実施例 6	-	0.6	0.4	-	有	2	-	-	無	-	-
実施例 7	2	-	-	-	有	-	0.6	-	有	0.4	有
実施例 8	1	-	-	-	無	1	0.6	0.4	無	-	-
実施例 9	2	0.6	0.4	-	有	-	-	-	-	-	-
実施例 10	1	0.6	0.4	-	有	1	-	-	有	-	-
実施例 11	1	0.6	0.4	-	無	1	-	-	有	-	-
実施例 12	1	-	-	0.03	有	1	0.6	0.4	有	-	-
比較例 1	2	0.6	0.4	-	無	-	-	-	-	-	-

【0082】

【表 5】

	RSNO _x 吸蔵量 ($\mu\text{mol}/0.5\text{g-Cat}$)						BET比表面積 (m^2/g)	
	硫黄被毒耐久試験後			耐熱耐久試験後			初 期	耐久後
	300°C	400°C	500°C	400°C	500°C	600°C		
実施例 1	22	51	36	24	40	26	298	165
実施例 2	19	48	33	25	38	25	300	154
実施例 3	19	50	32	23	36	25	295	160
実施例 4	20	48	31	24	37	25	290	150
実施例 5	17	45	30	22	35	26	302	161
実施例 6	16	46	32	24	39	23	288	145
実施例 7	15	44	33	22	41	26	295	148
実施例 8	15	43	31	21	39	24	285	136
実施例 9	16	46	30	22	38	24	279	140
実施例 10	23	52	36	26	43	23	285	155
実施例 11	20	47	34	25	36	26	287	152
実施例 12	23	52	33	24	42	27	292	168
比較例 1	12	38	27	19	30	20	274	127

【0083】

表 5 より、各実施例の触媒は比較例 1 の触媒に比べて耐熱耐久試験による比表面積の低下度合いが小さく、耐熱性に優れていることが明らかである。

【0084】

また実施例 1～3 及び実施例 10～12 の比較から、実施例 1 と実施例 10 及び実施例 12 が特に RSNO_x 吸蔵量が多く、沈殿の熟成処理は沈殿の析出の度にそれぞれ行うのが最も好ましいことがわかる。さらに比表面積を比較すると、実施例 1～2 が実施例 3 より好ましいので、Al₂O₃ 成分を熟成することが好ましいことがわかる。これから、Al₂O₃ 粒子は他の粒子との固相反応性が低く、他の粒子間に存在して障壁として作用することで比表面積を確保していることが示唆される。

【0085】

また実施例 1 と実施例 12 の比較から、溶液 A 中に Al と La を含む場合には担体の耐熱性がさらに向上し、活性も向上することがわかる。

【0086】

また、硫黄被毒試験後の活性は比表面積が大きな担体を用いるほど高くなる傾向が認められる。このことは、高比表面積とすることにより担体に含まれる TiO₂ あるいは ZrO₂-TiO₂ 固溶体の耐硫黄被毒性が高い成分の分散性が高まり、粒成長が抑制された結果、耐硫黄被毒性が向上したと考えられる。

【0087】

さらに、各実施例の触媒の耐熱耐久試験後のRSNO_x 吸蔵量は比較例 1 より多く、担体の耐熱性の向上が触媒活性の耐久性に大きく寄与していることがわかる。これは、担体の耐熱性の向上により貴金属及びNO_x 吸蔵材の粒成長が抑制されたこと、及び担体とNO_x 吸蔵材との固相反応を抑制する成分であるTiO₂あるいはZrO₂-TiO₂固溶体の担体内部での分散性が改善され、その結果担体とNO_x 吸蔵材との固相反応が抑制されたことに起因すると考えられる。

【 0 0 8 8 】

【発明の効果】

すなわち本発明の触媒担体及び触媒によれば、硫黄被毒を抑制できるとともに高い耐熱性が発現される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が最大に発現された触媒担体とすることで、硫黄被毒を抑制できるとともに高い耐久性を有する触媒とする。

【解決手段】 少なくとも2種の金属酸化物及び／又は金属酸化物の固溶体からなる平均直径が30nm以下の粒子が凝集してなる複合酸化物であって、粒子はA相の粒子とA相とは異なるB相の粒子とからなり、A相からなる粒子はアスペクト比3以内の針状、柱状、板状、粒状等の結晶を形成しており、かつB相からなる粒子と互いに分散している。あるいは粒子は平均直径が100nm以下のA相の粒子と平均直径が30nm以下のB相の粒子とからなり、A相からなる粒子は粒子間に5～20nmの細孔を狭い細孔分布で有し、B相からなる粒子の大部分は細孔内に分散している。

いずれの凝集体でも、A相の粒子とB相の粒子とが粒子間に互いに介在しているので、互いの相中の粒成長が抑制される。またA相はアスペクト比が3以内の結晶形態、あるいは5～20nmの細孔を有しているので、結晶的に安定であり、粒子表面の安定性が向上する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
氏 名 株式会社豊田中央研究所